

No title available.

Patent Number: ☐ DE19535086
Publication date: 1997-03-27
Inventor(s): MUELHAUPT ROLF DR (DE); FREY HOLGER DR (DE); ZERFASS TORSTEN (DE); LEDJEFF-HEY KONSTANTIN (DE); NOLTE ROLAND (DE)
Applicant(s):: FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)
Requested Patent: ☐ WO9711099
Application Number: DE19951035086 19950921
Priority Number (s): DE19951035086 19950921
IPC Classification: C08G61/10 ; H01M8/10 ; H01M8/22 ; C25B13/04 ; B01J39/18
EC Classification: C08G61/10, C08J5/22B2D, H01M8/10E2
Equivalents: ☐ EP0852071 (WO9711099), A2, A3, JP11515040T

Abstract

The invention concerns a solid polymer electrolyte with a hydrophobic backbone which is at least partially functionalized by ionic groups. The invention also concerns a process for preparing the copolymer according to the invention and a preferred use thereof. The invention is characterized in that the polymer backbone comprises a copoly(m-phenylene) which contains at least 20 mol.% m-phenylene units and has structure (a), in which R1 to R8 are hydrogen, aryl, oxyaryl, thioaryl, sulphonaryl, carbonylaryl, oxyaryloxyaryl, hydroxyl or ionically dissociable groups.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-515040

(43) 公表日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 8 G 61/10		C 0 8 G 61/10
B 0 1 J 39/18		B 0 1 J 39/18
C 2 5 B 3/00		C 2 5 B 3/00
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02
		P

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願平9-512297
 (86) (22) 出願日 平成8年(1996)8月28日
 (85) 翻訳文提出日 平成10年(1998)3月11日
 (86) 国際出願番号 P C T / D E 9 6 / 0 1 5 9 9
 (87) 国際公開番号 W O 9 7 / 1 1 0 9 9
 (87) 国際公開日 平成9年(1997)3月27日
 (31) 優先権主張番号 1 9 5 3 5 0 8 6 . 3
 (32) 優先日 1995年9月21日
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), J P, U S

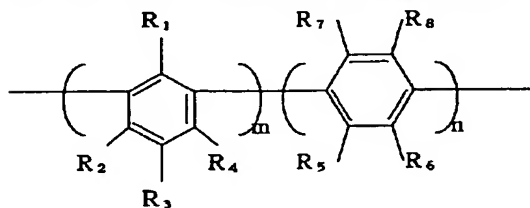
(71) 出願人 フラウンホファー、ゲゼルシャフト、ツール、フォルデン ウング、デール、アングヴァンドテン、フォルシュング、エー、ファウ
 ドイツ連邦共和国、デー-80636、ミュンヘン、レオン ロッドストラーセ、54
 (72) 発明者 ミュルハウプト、ロルフ
 ドイツ連邦共和国、デー-79117、フライブルグ、フェルディナンドーコプフーストラーセ、9
 (74) 代理人 弁理士 押田 良久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 官能基化されたコポリ (m-フェニレン) に基づく固体重合体電解質

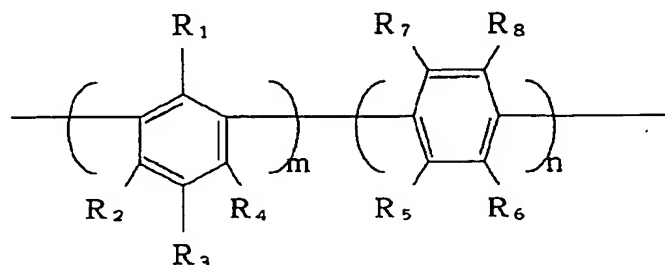
(57) 【要約】

本発明は少なくとも一部がイオン基によって官能基化された疎水性骨格を持った固体重合体電解質およびその製造方法ならびに使用方法に関する。本発明の固体重合体電解質は、前記骨格が少なくとも20モル%のm-フェニレン単位を含み、下記に示す構造式1を有するコポリ (m-フェニレン) からなる。なお、構造式1中のR₁からR₈は、水素、アリル、オキシアリル、チオアリル、スルホンアリル、カルボニルアリル、オキシアリルオキシアリル、ヒドロキシルまたはイオン解離基である。



【特許請求の範囲】

1. 少なくとも一部がイオン基によって官能基化された骨格を有する固体重合体電解質であって、前記重合体における前記骨格は少なくとも20モル%のm-フェニレン単位を含み、下記に示す構造式を有するコポリ (m-フェニレン) からなることを特徴とする官能基化されたコポリ (m-フェニレン) に基づく固体重合体電解質。



ここで、 R_1 から R_8 は、水素、アリル、オキシアリル、チオアリル、スルフォアリル、カルボニルアリル、オキシアリルオキシアリル、ヒドロキシルまたはイオン解離基である。

2. 前記イオン解離基はスルホニル、カルボキシル、またはホスホリルであることを特徴とする請求項1記載の固体重合体電解質。

3. $m+n$ は重合度を表し、その数値が少なくとも15であることを特徴とする請求項1または2記載の固体重合体電解質。

4. 前記コポリ (m-フェニレン) の構造は、ランダム、可変または部分集合位数に相当することを特徴とする請求項1乃至3のうちのいずれか1項記載の固体重合体電解質。

5. 一对の置換基 R_2/R_3 、または R_3/R_4 および/または R_5/R_6 、または R_7/R_8 はアリル基であることを特徴とする請求項1乃至4のうちのいずれか1項記載の固体重合体電解質。

6. R_1 から R_8 の置換基は水素であることを特徴とする請求項1乃至5のうちのいずれか1項記載の固体重合体電解質。

7. 重合体の骨格は3重合体であることを特徴とする請求項1乃至6のうちのいずれか1項記載の固体重合体電解質。

8. 前記重合体は硫酸基と炭酸基とを混合して含むことを特徴とする請求項1乃至7のうちのいずれか1項記載の固体重合体電解質。

9. 前記コポリ（*m*-フェニレン）は65%の3-ブロモフェニル硼酸と35%の4-ブロモフェニル硼酸とから合成されることを特徴とする請求項1乃至8のうちのいずれか1項記載の固体重合体電解質。

10. 前記重合体の骨格は疎水性であることを特徴とする請求項1乃至9のうちのいずれか1項記載の固体重合体電解質。

11. 請求項1記載の固体重合体電解質の製造方法であって、前記重合体はスルホン化媒体によってスルホン化されたコポリ（*m*-フェニレン）であり、前記スルホン化されたコポリ（*m*-フェニレン）を有機溶剤に溶解し、得られた溶液を担体上に流してその上において溶剤の揮発を行い、さらに水を加えて担体上に残留する被膜の剥離と膨潤を行わせることを特徴とする固体重合体電解質の製造方法。

12. 前記有機溶媒として、*N*，*N*-ジメチルホルムアミドまたはジメチルスルホキシドのような二極非プロトン性溶媒を用いることを特徴とする請求項11記載の固体重合体電解質の製造方法。

13. 前記スルホン化剤として、硫酸と塩化チオニルの混合物または三酸化硫黄を用いることを特徴とする請求項11または12記載の固体重合体電解質の製造方法。

14. 請求項1乃至9のうちのいずれか1項記載の固体重合体電解質を燃料電池槽または電解槽の重合体電解質膜として用いることを特徴とする固体重合体電解質の使用方法。

【発明の詳細な説明】

官能基化されたコポリ（*m*-フェニレン）に基づく

固体重合体電解質

技術分野

本発明は、少くとも一部がイオン基により官能基化された疎水性骨格を持った固体重合体電解質に関するものである。

背景技術

固体重合体電解質は、イオン基を有する重合体からなるイオン交換膜を形成することができる。これらは高いイオン伝導度を有し、液体系よりも機械的安定度が高い。そして、固体重合体電解質は、イオン交換剤、（水）電解剤、電池または燃料電池などの種々の用途に使用される。

固体重合体電解質は、液体電解質に比べて、腐食性がなく、また循環装置の必要性もないし、燃料電池に使用した場合における燃料ガスや酸素の電解質を経ての拡散による燃料電池効率の低下もない。これらの理由により固体重合体電解質膜は、単純でコンパクトな電池構造とすることができる上に電池の寿命を長くすることができる。固体重合体電解質膜が、燃料電池および電解剤として使用されるのは下記に示す特性による。

- 1) プロトン伝導度が高いこと
- 2) 電子伝導度がないこと
- 3) 機械的安定性が高いこと
- 4) 化学的および電気化学的安定性が高いこと
- 5) 液体溶媒中で良好な熱安定性を有すること（水の沸騰点付近でも膨潤性が低い）
- 6) ガス透過性が小さいこと

ナフイオン（デュポン商標名）のような過フッ化スルホン化物による重合体電解質膜の使用は数年前から知られている。しかし過フッ化スルホン酸塩による膜は、残念なことに特定のパラメーター（厚さ、イオン交換能力）でのみしか使用

することができないし、熱可塑的にまたは溶液外で作用させることができない。

その上製造価格が高いという欠点がある。

それ故、これに代る材料がナフィオンの代替物として試験されている。それらの試験については、A. E. ステック (S t e c k) の論文「燃料電池装置のための新材料に関する第1回国際シンポジウム議事録」1995年、カナダ国モントリオール、ベツイログ、ロバージ、サバドゴ中に見ることができる。

他のフッ化物重合体に基づく膜が、例えば米国特許第4, 469, 579号、米国特許第4, 940, 525号、WO第94/03503号に記載されている。スルホン化ポリ(フェニレンエーテル)膜が、米国特許第3, 259, 592号、米国特許第3, 484, 293号または米国特許第3, 528, 858号に記載されている。さらに芳香族ポリエーテルケトンに基づく膜材料については、欧州特許第0 575 807 A1号または欧州特許第0 574 791 A1号により知られている。さらにまた、スルホン化ポリ(p-フェニレン)に基づく重合体電解質がWO第94/24717号に記載されている。

しかしながら、これら既存の材料は一般にイオン伝導度、熱的安定性および長期安定性が不十分である上に、その製造法が複雑である。

WO第94/24717号記載のポリ(p-フェニレン)を骨格とするスルホン化物重合体は、これら材料が硬質な構造と高度の結晶性を有するために、処理を行うためには溶解性の側鎖を必要とする。

しかしながら、これらの側鎖を出発単量体に導入しようとするためには、複雑な反応工程が要求されるし、その上、側鎖はスルホン化に際して部分的に不安定であるためになんらかの防止策が必要となる。さらに、これらの側鎖は得られた材料の化学的、熱的安定性を低下させる欠点もある。

上記した従来の重合体電解質の性質は、特に重合体分子の特別な化学成分に由来する。これらの材料は骨格として同極である上に、イオン解離性の官能基を有する。水の存在において電荷が発生し、疎水性の骨格は高イオンおよび弱イオン領域下で相分離を起こす。生成物は水で満たされたプロトン伝導チャネルである。凝集したイオンは重合分子についての物理的な架橋点として作用する。このようにして巨視的に弾性で熱可逆性を有する物理的ネットワークが作られる。

ナフィオンの場合においては、ポリ(4フッ化エチレン)骨格の疎水性と極性イオン基との差異は特に著しい。高温でのナフィオン使用能力はこのためによるものである。それに対して、公知の代替物質は通常骨格中にヘテロ原子、すなわち極性を有し、水の作用により高温においてネットワークの劣化を招き、それは軟化として現れるので好ましくない。

先に述べたように、ポリ(p-フェニレン)に基づく官能基化したポリフェニレンは、米国特許第3,376,235号およびWO第94/24717号公報に記載されている。

米国特許第3,376,235号には、10のフェニレン環に対して1から2のスルホン酸を持った線型形スルホン化ポリ(p-フェニレン)について記載されている。置換されないポリ(p-フェニレン)(以下、「ppp」と略することもある)は、硬質構造(「硬質棒」ともいわれる)、高結晶性の故に、非溶解性でありかつ極端に非溶解性である。そして、化学的、熱的に極めて安定であるが、このような性質のために処理をすることが困難である。それ故に米国特許第3,376,235号で行われるスルホン化には極端な条件(発煙硫酸を使用し25乃至200℃で1乃至50時間で反応させる)が要求されている。そして生成物として黒褐色でなお非溶解性のスルホン化物質が得られる。しかし、その非溶解性のために、これからは膜を得ることはできなかった。その上、非溶解性と関連した重合物の脱落のために、ポリ(p-フェニレン)の合成中において縮合反応が6乃至10フェニレン単位のオリゴマー段階で頓挫してしまう。

ポリ(p-フェニレン)の可溶化のための一般的概念は1950年代から知られている。置換基の導入は、関連して起こる結晶構造の乱れと、溶媒との相互反応の向上の故に置換されたポリ(p-フェニレン)の溶解性は大いに改善される。これに関する広範な研究が、例えばケルン(Kern)、ハイツ(Heitz)およびレアン(Rehan)等によってなされた(末尾引用文献1~10参照)。

このような置換-可溶化ポリ(p-フェニレン)に基づく重合体電解質についてはWO第94/24717号に記載されている。

WO第94/24717号には、ポリ(p-フェニレン)骨格の置換はさらな

る処理をするためには欠くことのできないことであることが記載されている。

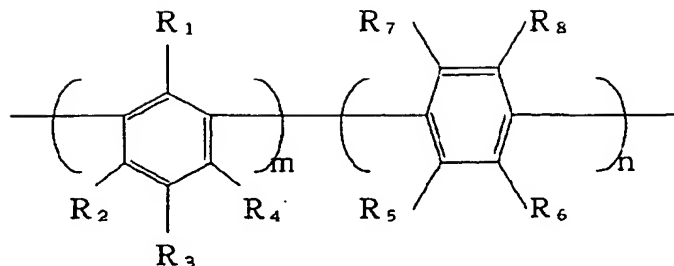
側基または側鎖によるこれら公知の可溶化の概念の欠点は、単量体の合成が比較的複雑であることと、特に分子中にアルキル鎖が存在するときは未置換のポリフェニレンに比べて熱安定性が著しく低下することである。これに加えWO第94/24717号によれば、「硬質棒」ポリフェニレンのスルホン化の反応時間は数時間を要する。またさらに、スルホン化の最中に側鎖が分解するのを抑制することができないので、スルホン化を施す前にその部分的な防止策を講じておかねばならない。置換物質は少なくとも $50\ \Omega\text{cm}^{-1}$ の比抵抗値を示すが、この値はナフィオンの比抵抗値の6-10倍である。

発明の開示

本発明の目的とするところは、生成物がさらなる処理を行うために側鎖や側基を必要としないようにして少なくとも部分的にイオン基で官能基化された好ましい疎水性の骨格を持った固体重合体電解質の改良を行うことにある。これに加え、前記固体重合体電解質は、前記WO第94/24717号に記載されたような「硬質棒」の概念に基づいて製造されるものであってはならない。またさらに、重合体は、熱的、化学的安定性が向上していなければならない。そして、製造時間が短縮され、かつ安価な製品であることが望ましい。また、特に改良された重合体は、電解装置または燃料電池における電解質膜として好適であることが望ましい。

上記の目的を達成するための本発明は、請求の範囲の請求項1、10および13に示した。そしてそれぞれの好ましい具体的実施態様を示すものについてそれぞれの従属請求項として示した。

すなわち、本発明は少なくとも一部がイオン基によって官能基化された骨格を有する固体重合体電解質であって、前記重合体における前記骨格は少なくとも20モル%のm-フェニレン単位を含み、下記に示す構造式1を有するコポリ(m-フェニレン)からなることを特徴とする官能基化されたコポリ(m-フェニレン)に基づく固体重合体電解質である。



上式で、 R_1 から R_8 は、水素、アリル、オキシアリル、チオアリル、スルホンアリル、カルボニルアリル、オキシアリルオキシアリル、ヒドロキシルまたはイオン解離基である。

本発明は、ポリ（*p*-フェニレン）に*m*-フェニレン単位を導入することにより可溶化剤としての側鎖が存在しないでも溶解性でかつ溶融性のポリ（*m*-フェニレン-コ-*p*-フェニレン）を生成するという驚くべき知見に基づいてなされたものである。

可溶化に必要な結晶の乱れは、ポリフェニレン鎖におけるいわば「捩れ」によって得られ、さらに側鎖によって助長される。このような、コポリ（*m*-フェニレン）やポリ（*m*-フェニレン）は「硬質棒」重合体ではないが、それでもなおスルホン化によって重合体電解質に変化させることができる。

好ましいことに、公知の「硬質棒」ポリフェニレンとは異なりこの新しい材料は、さらなる処理のために側鎖との置換を必要としない。

また、環状化合物との置換を行わなくても、繰返し単位として主に*m*-フェニレンを有する共重合体でスルホン化をして電解質製品を得ることができる。本発明では、最初にイオン基を持つもののみの重合体の合成が行われる。この物質の長側基とを比較した利点は既に弗素化材料としてWO第94/03503において見出されている。

本発明の固体重合体電解質は少なくとも20モル%の*m*-フェニレン単位を有する構造式1のコポリ（*m*-フェニレン）からなる。イオン基による官能基化度は0から1の範囲で選ばれることが好ましい。官能基化度は繰返し単位毎のイオン

基の数で示される。イオン基は、重合体に不規則に分散されていてもよいし、特定の繰返し単位に結合していてもよい。

また、コポリ（*m*-フェニレン）は、その位相がランダムであっても、可変交番であっても、あるいは部分集合的に構成されていてもよい。しかし、重合体電解質として用いる場合にはランダムな構成であることが好ましい。従って、先に述べたこの構造の型の最初のコポリ（*m*-フェニレン）での合成は、ランダム位相で行うことができる。

置換基₁からR₈は、水素、アリル、オキシアリル、チオアリル、スルホンアリル、カルボニルアリル、オキシアリルオキシアリル、ヒドロキシルまたはイオン解離基から選ばれる。

好ましいイオン解離基としては、スルフォニル（-SO₃H）、カルボキシル（-COOH）またはホスホリル（-PO（OH₂））が挙げられる。

一对の置換基R₂/R₃、またはR₃/R₄および/またはR₅/R₆、またはR₇/R₈はアリル環であってもよい。

本発明のコポリ（*m*-フェニレン）骨格を有する重合体電解質は、ポリ（テトラフルオロエチレン）骨格のナフィオンと同様の疎水性を有する。

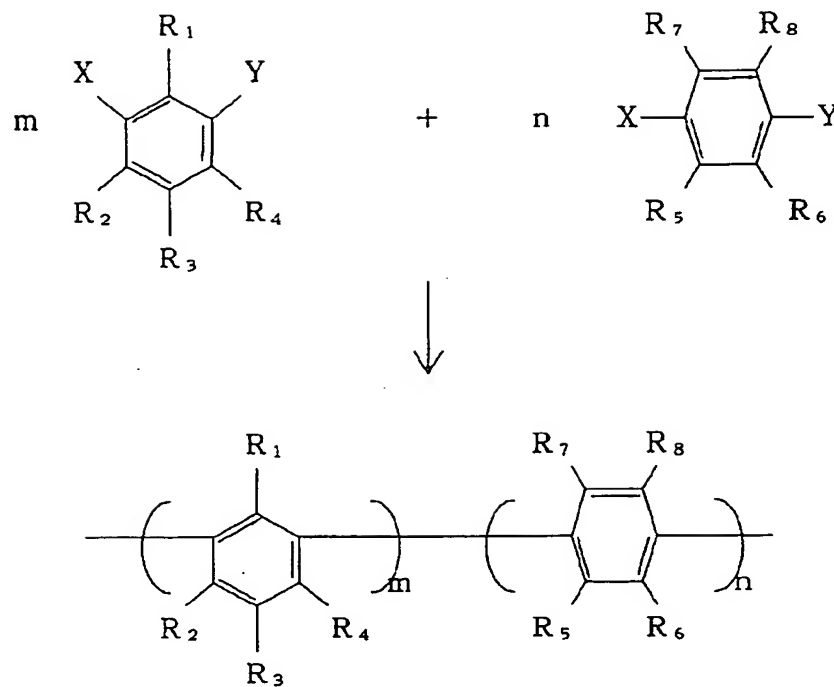
驚くべきことに、未置換のコポリ（*m*-フェニレン）およびポリ（*m*-フェニレン）はイオン基で官能基化することによって重合体電解質に変えることができることが見出された。この重合体類は可溶化剤の側鎖を全く必要としないので合成は極めて簡単になる。

合成された固体重合体電解質は、熱的にも化学的にも極めて安定性が高く、また高い疎水性を有するイオン基により官能基化されたコポリ（*m*-フェニレン）を有している。これに加えてこの固体重合体電解質は、高いプロトン伝導度を有するので極めて好ましい膨潤性を示し、約100℃の温度でも優れた機械的強度を有している。さらにこの固体重合体電解質は、二極の非プロトン性溶媒に溶解して処理を行うことができるのでいかなる厚みにでもすることが可能である。フェニールのコポリ（*m*-フェニレン）結合反応に関しては多くの研究が知られており、またこれはコストの安い遊離体から得られることも既に知られている。

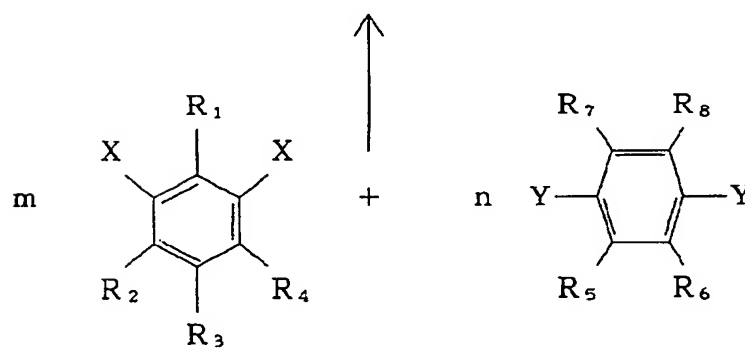
本発明の固体重合体電解質製品にとって欠くことのできないスルホン化も方法

には、コポリ（*m*-フェニレン）の処理に塩化スルホン酸を用いて、簡単で経済

的な装置および材料で室温で短時間の処理を行う方法が開発されている。また本発明には、官能化されたコポリ（*m*-フェニレン）膜の製造方法も含まれる。このコポリ（*m*-フェニレン）の合成には基本的に2つの方法が採用されている。1つの方法は、イオン基を含まないコポリ（*m*-フェニレン）をイオン基とともに供給するものである。この方法はスルホン化によって行われる。他の方法は、重合時に既に単量体中にイオン基を含ませるものである。このコポリ（*m*-フェニレン）の合成反応は、区分選択的手段または主として以下に示す反応原理に従った2官能基芳香族化合物による区分選択的結合で行われる。



構造式 (I)



置換基 X および Y の陰電気性の状態により、酸化性、還元性および酸化還元性の芳香族結合を区分することができる。これらの反応の仕組みについては文献により知られている。

酸化還元中性反応の方法の場合には、置換基 X は炭素よりも陰電気性が大きく

置換基 Y は炭素よりも陰電気性が小さいかまたは逆に陽電気性になる。反応は遷移金属を触媒とした接触反応により行われ、一方で X Y 塩を生ずる。この X Y 塩

の生成反応は、例えば、T. 山本その他の報告では、($X = \text{MgBr}$ 、 $Y = \text{ClBr}$) が記載されており (末尾記載の引用文献 11 参照)、M. レハン (Rehant) その他の報告では ($X = \text{B(OH)}_2$ 、 $Y = \text{Br}$ 、 I) が記載されている (末尾の引用文献 9 および 10 参照)。

酸化反応の場合には、置換基 X および置換基 Y は炭素 (水素、金属) よりも陽電気性が高い。しかしながら、これらの公知の方法は不十分な区分選択性を有するので、コポリ (m-フェニレン) の合成には向かない。

還元性方法の場合には、芳香族物質は還元媒体中でより大きな陰電気性置換基 X 、 Y で重合する。

上記構造式 1 ($X = \text{B(OH)}_2$ で $Y = \text{Br}$ 、またはその逆の置換基を使用し) のコポリ (m-フェニレン) の製造に特に適している方法は、いわゆる錫基結合で (硼酸アリルまたはハロゲン化アリルのパラジウム接触酸化還元中性結合) である (末尾の引用文献 9 参照)。

一連の官能基は高い区分選択性と耐薬性により区別される。導電性は、約 80℃ から 130℃ の沸騰範囲で芳香族化合物 (例えばトルエンまたはベンゼン) との同量の塩基水溶液 (例えば、炭酸ソーダの 1~2 モル水溶液) の 2 相混合物を激しく攪拌することにより生ずる。触媒として、濃度 0.1 モル% から 0.6 モル%、特に硼酸基との関係で 0.2 モル% から 0.56 モル% のテトラキス (トリフェニルホスホンパラジウム-0) を用いることが好ましい。反応は混合物を 1 乃至 12 時間沸騰させることにより生ずる。反応中、未置換のコポリ (m-フェニレン) は非溶解性なので沈殿する。

共重合体の形成は分光分析法 (IR および ^{13}C -固体 NMR) および補助的に示差走査熱量測定法 DSC によって知ることができる。採用された単量体比に依存する重合体中の繰返し単位の導入率は、未置換のコポリ (m-フェニレン) (構造式 1 中で $\text{R}^1 \sim \text{R}^5 \text{H}$) を例証として用い定量 FT-IR 分光分析法によって測定することができる。これにより元の単量体混合物に比べて重合体に導入されているコポリ (m-フェニレン) 単位は、5 乃至 10% 減少していることが

判った。

一般的な知識では、可溶化のための側鎖の導入は、重合体の熱的劣化のため、熱的安定性の限界温度を350℃（窒素雰囲気中で）で行うが、一方において、未置換のコポリ（m-フェニレン）の熱的安定性の限界温度は550℃（窒素雰囲気中で）であって、極めて熱的安定性が高い。

特に注目すべきことは、65%の3-ブロモフェニル硼酸と35%の4-ブロモフェニル硼酸とからコポリ（m-フェニレン）が合成できることである。これによって得られたコポリ（m-フェニレン）は、180℃で、パラフィンのような非極性溶媒に溶解性があり、またその溶融点は210℃である。このようにして、最初に先ず、可溶解性でかつ可溶融性の特性を有するコポリ（m-フェニレン）が得られる。

もし、既に単量体中にイオン解離基が存在しない場合には、スルホン化を行うことによってこれをコポリ（m-フェニレン）中に導入することが好ましい。これによって重合体骨格のコポリ（m-フェニレン）と側基とがスルホン化される。スルホン化には、濃縮硫酸を用いて処理する方法、オリウムを用いて処理する方法、硫酸と塩化チオニルとの混合液を用いて処理する方法、三酸化硫黄を用いて処理する方法、クロロスルホン酸を用いて処理する方法など種々の方法が知られている。この場合において、反応させるコポリ（m-フェニレン）に適したスルホン化の反応方法、試料を徐々に厳しい反応条件にしていく方法を採用することによっていずれが適しているかを定めることができる。

重合体電解質の標準的な製造方法では、濃縮硫酸またはオリウムを使用してスルホン化が行われる（WO第94/24517号、欧州特許第0575807A1号、欧州特許第0574791A2号参照）。しかしこれらの方法では、時間単位の反応時間が要求される。

これには、ナフィオン化学から既に知られているようにカルボニック酸官能基とスルホン酸官能基の組合せからの相乗効果が期待される。

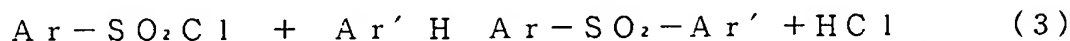
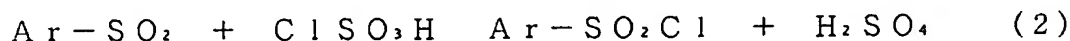
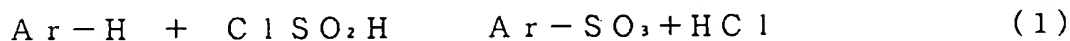
本発明の要点は、以下による方法で固体重合体電解質を製造する方法を提供することにある。すなわち、先ず前出の構造式1を持ったコポリ（m-フェニレン）による重合体にスルホン化剤を加えてスルホン化する。スルホン化を完了した後、

スルホン化されたコポリ (m-フェニレン) を有機溶剤中に溶解する。次に得られた溶液を適当な担体上に流延し、コポリ (m-フェニレン) から溶剤を揮発除去する。最後に水を加えて、担体上残留するフィルムを膨湿させて担体から剥離し膨湿製品として取得する。

上記した構造式 1 のコポリ (m-フェニレン) は、クロロホルム中でクロロスルホン酸により素早くスルホン化させることが好ましい。これを行うためには、クロロホルム中に安定化剤として存在するエタノールを、先ず過剰のクロロスルホン酸で変化させ、そしてクロロホルムを蒸発させる。簡略化のために、蒸留により得られた塩化水素で飽和させ、空気中で発煙するクロロホルムを予備処理なしで用いる。コポリ (m-フェニレン) は、このクロロホルム中に懸濁する。次いでこれを同じ溶剤中で、クロロスルホン酸と強烈に攪拌して処理を行うことによってスルホン化が行われる。このスルホン化反応は秒単位で行われる。

反応に必要な時間が経過した後、反応を停止してメタノールで急冷する。次に、N, N'-ジメチルホルムアミドまたはジメチルスルフォキシドのような二極非プロトン性溶媒中で加熱して溶解性のスルホン化コポリ (m-フェニレン) を得ることができる。

さらに厳しい条件下でのスルホン化、例えば希釈されないクロロスルホン酸で作用を行わせることにより、SO₂を介して結合される非溶解性のジュロマーが得られる。結合は下記反応式 (1)、(2) および (3) に従って生ずる。



最初の段階で重合体の骨格の芳香族環 (Ar) は、クロロスルホン酸によりスルホン化される (反応式 (1))。

過剰のクロロスルホン酸の存在下で、芳香族スルホン酸は、アリル置換クロロスルホン酸と思われる化合物の Ar-SO₂Cl と均衡する (反応式 (2))。

クロロスルホン酸と同様に、アリル置換クロロスルホン酸の一部がスルホン化作用をし、SO₂ブリッジを形成しながら他の芳香族環と反応することができる (反応式 (3))。

もし A_r および $A_{r'}$ がポリフェニレン鎖の繰返し単位であれば、前記反応式 (3) の反応は、骨格の化学結合を生ずる。スルホン化とコポリ (m-フェニレン) の結合は FT-IR 分光法によって測定することができる。

図面の簡単な説明

図 1 (a)、(b)、(c) は、65% の 3-ブロモフェニル硼酸と 35% の 4-ブロモフェニル硼酸とから合成された種々のコポリ (m-フェニレン) の FT-IR 分光図である。

図 2 は、コポリ (m-フェニレン-*co*-p-フェニレン) の FT-IR 分光図である。

図 3 は、コポリ (m-フェニレン-*co*-p-フェニレン) の ^{13}C 固体 NMR 分光図である。

好適な実施形態の説明

図 1 は、波長 2000 cm^{-1} から 600 cm^{-1} の範囲 (KBr プレス型) の FT-IR 分光図であって、図 1 において、(a) はスルホン化されてないコポリ (m-フェニレン) のものを示す。(b) はゆるやかにスルホン化されたコポリ (m-フェニレン) のものを示す。図 3 は純クロスルホン酸で一夜スルホン化を行った完全にスルホン化されたコポリ (m-フェニレン) のものを示す。

ゆるやかにコポリ (m-フェニレン) がスルホン化された図 1 (b) では、コポリ (m-フェニレン) の特性を示す帯に加えて、 1214.7 cm^{-1} 、 1183.7 cm^{-1} 、 1111.1 cm^{-1} および 1054.3 cm^{-1} の波長の 4 個の帯が見られる。 1054.3 cm^{-1} ピーク帯はフェニル硫黄の伸縮振動によるものと思われる。他の 3 個の軸は SO_3 基による伸縮振動によるものである。また、 1638.5 cm^{-1} において見られる帯は水の面角振動によるピークである。図 1 (c) において見られる完全にスルホン化された試料はスルホン酸官能基が、 $A_r-\text{SO}_3\text{H}$ 、 O^+ において存在するようにして空気中で均等化したものである。分光結果は、反応式 (1) によるコポリ (m-フェニル) のスルホン化が行われていることを立証している。図 1 (c) に示すように完全にスルホン化した試料では 2 つの強い帯が、 1302.4 cm^{-1} および 1167.8 cm^{-1} に見られるが、これは対称的で、前記反応式 (3) によって形成された結合 SO_3 基の

対称振動によるものである。スルホン化の程度は元素分析（C－、H－、S－の定量）から算出できる。

本発明による固体電解質膜の製造は、イオン基により官能基化したコポリ（m-フェニレン）を、有機溶媒、好ましくは二極非プロトン性溶媒に溶解し、これをガラス基板上に流延して溶媒をゆっくりと揮発除去することによって行われる。そしてガラス基板上に得られた被膜を水中で剥離して膨潤膜が得られる。

次に本発明の固体電解質被膜の製造の好ましい実施態様を示す実施例を示す。

実施例1. $R_1 \sim R_8 = H$ の構造式1による可溶化剤鎖側なしのコポリ（m-フェニレン）の製造

a) 1, 3-ジプロモベンゾールおよび1, 4-ジプロモベンゾールからのそれぞれ単量体3-プロモフェニル硼酸と単量体4-プロモフェニル硼酸の製造。

加熱した窒素通気中で、11インチの滴下漏斗、磁力攪拌器付きの3つ口フラスコを用い、30g（127.2ミリモル）のジプロモベンゾールを400ミリリットルを無水ジエチルエーテル中に入れ、 -78°C に冷却したところ、1, 4-ジプロモベンゾールの微細な懸濁物を生じた。この溶液に、不活性雰囲気中でヘキサン留分に溶かした52ミリリットルの2.5モルn-ブチルリチウム溶液を滴下漏斗を用いて攪拌とさらなる冷却をしながら約2滴/秒で滴下した。次いでこの混合物を室温に加熱した後、攪拌と不活性雰囲気を通気を続けながら、350ミリリットルの無水エーテル中に溶かした75ミリリットルの硼酸トリメチルエステル溶液中に -78°C で導入した。

この溶液を室温で8時間攪拌し、さらに200ミリリットルの1N塩酸を加えた。強い攪拌をすることにより、初め曇っていた有機相が清澄化してきて、粘性のある液体有機相で上部が清澄な有機相が得られた。これに引き続き前記有機相をデカンティングしたところ容易にデカンティションを行うことができた。製品の残滓はエーテルで捕捉しデカンティングを行って分離除去した。

得られた有機相を、500mmリットルの2N苛性ソーダ硼酸を硼酸塩として溶解し、200、100、100、100ミリリットルに小分けした合計500mmリットルの2N苛性ソーダ中で抽出を行った後、苛性ソーダを150ミリリットルのジエチルエーテルで洗浄除去した。続いて溶液を 0°C まで冷却し、冷却

を続けながら6N塩酸を溶液のpHが2になるまで加えた。

硼酸が結晶の形態で沈殿するが、これは静置後に抽出除去することができた。
次に真空中で乾燥し20g (78d. Th)の粗製品を得ることができた。

この粗製品を重合を行う前に、硼酸を再結晶させて該粗製品から除去した。この除去を行うために、粗製品をできるだけ少量ずつジエチルエーテル中に溶かし、これにペンタンを加えて-78℃まで冷却することによって硼酸結晶を沈殿除去し、しかる後残留物を真空中で乾燥させて、14.5g (57%)の3-ブロモフェニル硼酸と15g (59%)4-ブロモフェニル硼酸が得られた。

¹H-NMR (アセトン-d₆)による分光特性:

4-ブロモフェニル硼酸 (4-Br-C₆H₄-B(OH)₂):

$\delta = 7.3 \text{ ppm (s, 2H)}, 7.6 \text{ ppm (d, 2H)}, 7.9 \text{ ppm (d, 2H)}$

3-ブロモフェニル硼酸 (3-Br-C₆H₄-B(OH)₂):

$\delta = 7.3 \text{ ppm (t, 1H)}, 7.4 \text{ ppm (s, 2H)}, 7.6 \text{ ppm (d, 1H)}, 7.85 \text{ ppm (d, 2H)}, 8.05 \text{ ppm (s, 1H)}$

b) 3-ブロモフェニル硼酸単量体と4-ブロモフェニル硼酸単量体からの、
R₁~R₈=Hである構造式1によるコポリ (m-フェニレン)の製造。

11インチの滴下漏斗、磁力攪拌器および還流蒸留器付きの通気式3つ口フラスコを用い、所望の混合比の10g (49.8モル)の単量体混合物を、250ミリリットルの1.5M炭酸ソーダ水溶液中に溶解し、溶液を多段脱気装置で脱気した後、窒素通気洗浄をした。

次に、この溶液に不活性ガス中で全部で300ミリリットルのトルエンを加えた。このとき、一部のトルエンは、160mg (1.38×10^{-4} モル)のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム触媒をフラスコ中に搬送するのに用いた。次に混合物を、強力な攪拌下でオイルバス中で150℃で12時間加熱し沸騰させ、コポリ (m-フェニレン)を析出させた。各単量体の混合比毎に反応混合物は沸騰点に達すると、爾後の反応により生ずる重合体の色の元となる独特の色を示した。重合体は用いられた単量体の量比によって特色ある色を一貫して示す。

70～80%の範囲のメタ配向性の単量体においては、析出したコポリ（m-フェニレン）は、粒状もしくは微細粉末を示す。パラ単量体のみ、モノ単量体のみ、およびパラ単量体とモノ単量体とを比率を変えて反応させた場合について、反応中の色および得られたコポリ（m-フェニレン）に一貫して示される色とその形態とを表1に示す。

表 1

重 合 体	反応中の色	製品の色および性状
PPP	淡黄色	淡黄色粉末
PMPP25/75	暗黄色	アイボリー粉末
PMPP35/65	淡褐色	白色粉末
PMPP50/50	褐色—紫色	白色粉末
PMPP60/40	褐色	白色粉末
PMPP65/35	淡褐色	白色粉末
PMPP70/30	赤褐色	薄灰色粒子
PMPP80/20	灰色	灰色粒子
PMP	白色	白色粉末

(注) PPP : ポリ（p-フェニレン）；100%パラ単量体、0%モノ単量体から合成される

PMPP : ポリ（m-フェニレン—co-p-フェニレン）；m%モノ単量体とn%パラ単量体から合成される

PMP : ポリ（m-フェニレン）；100%モノ単量体、0%パラ単量体から合成される

反応混合物を冷却後、約1リットルのメタノール中に注入し、6N塩酸で撹拌を加えながら酸性化する。もし二酸化炭素の発生がすぐに始まらないときは、迅速な反応が起こるように、約50ミリリットル程度の水を加える。ガスが発生した後、混合物を0℃に約2.4時間冷却する。フラスコ底に集まった重合体を吸引取得する。得られた未置換のコポリ（m-フェニレン）は通常の有機溶剤には溶

解しない。従って洗浄は枠によってのみ行うことができる。洗浄のためには他流の水とエタノールが使用される。このエタノールは、同時に媒介剤としての作用をする。何となれば前記重合体は疎水性であって、全く水に濡れないからである。最後に真空中で70℃、12時間の乾燥を行う。収率は約90%である。

前記重合体の生成はFT-IR分光法(KBrプレス部材使用)および ^{13}C -固体-NMR分光法によって確認し得る。前記の表に掲げられた種々のポリ(m-フェニレン-コ-p-フェニレン)のFT-IR分光図は、図2に波長2000 cm^{-1} から600 cm^{-1} の範囲で示される。また ^{13}C -固体-NMR分光図は図3に示す。分光結果は、使用された単量体比によって継続的な変化を示し、コポリ(m-フェニレン)重合体の存在を立証している。

実施例2. 未置換コポリ(m-フェニレン)のスルホン化

a) 溶媒の作成

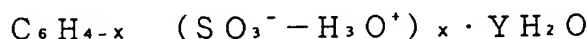
100ミリリットルのクロロホルムにこれに含まれるエタノールを除去するために5ミリリットルのクロロスルホン酸を加えた。次に前記クロロホルムを小さいビゴルウ塔で蒸留した。クロロホルムを、空气中で発煙状態で、スルホン化のために塩化水素で飽和した。

b) コポリ(m-フェニレン)の塩素化

65%のメタ単量体と35%のパラ単量体とから合成され、FT-IR分光分析結果からメタ繰返し単位58%を含むことが示された $\text{R}_1 \sim \text{R}_n = \text{H}$ とする構造式1による未置換のコポリ(m-フェニレン)を、前記a)で得られたクロロホルム40ミリリットル中に懸濁させた。次に、この懸濁液に、20ミリリットルのクロロホルムに0.25ミリリットルのクロロスルホン酸を溶解させた溶液を、滴下漏斗を通して強い攪拌の下で付加した。この付加を行った後、反応時間の経過に伴う反応進行状況を測定した。スルホン化の進行に伴って最初微細に分布していた重合体は幾分重合体を形成した。30分経過後色が褐色から淡緑色に変わったところで40ミリリットルのメタノールを加えて反応を停止させた。重合体を遠心分離器にかけて分離取得し、これをメタノールで洗浄した後、さらにエーテルで洗浄し、次いで真空中で乾燥した。

これにより吸湿性のスルホン化合物 320 mg が得られた。このものは、加熱下で N, N'-ジメチルホルムアミドまたはジメチルスルホキシドのような二極非プロトン性溶媒に可溶であった。色は淡黄色である。

次に、この物質のスルホン化の程度は元素分析 (C、H、S についての) 結果から計算される。この計算根拠となるスルホン化合物の化学式は次の通りである。



FT-IR 分光法によって SO_3 基および H_2O が測定された。計算上、重合度は無限で硫酸基の分散は均一に行われるものと仮定した。また末端の基は無視した。X はスルホン化の程度、すなわち繰返し単位当たりのスルホン基の数を示す。Y は吸湿性物質による空気からの水の加入量を表す。式のもル量は (o. B. d. M) である：

$$M_{FE} = 76.10 + 98.08X + 18.02Y$$

元素分析器で得られた炭素含有量 X_c (重量%) は、次のように計算される。

$$X_c = 72.06 / (76.10 + 98.08X + 18.02Y) \quad (1)$$

同様にして得られた硫黄含有量 (重量%) は次のように計算される。

$$X_s = 32.06 / (76.10 + 98.08X + 18.02Y) \quad (2)$$

未知の値 X および Y は、実測値 X_c および X_s の値から計算式 (1) および (2) によって得られる。

その計算式は以下の通りである。

$$Y = (4/X_c) - 12.24 \times (X_s/X_c) - 4.225$$

$$X = (0.7347/X_c) - 0.1837Y - 0.7759$$

さらに、元素分析により水素含有量 X_H (重量%) が測定された。これは X および Y の計算値のチェックに用いられる。水素含有量 X_H の期待値が X および Y から計算され、これと実測値とが比較された。

$$\begin{aligned} X_H &= (4 - X + 3X + 2Y) \times 1.01 / M_{FE} \\ &= (2 + X + Y) / (37.67 + 48.55 + 8.921Y) \end{aligned}$$

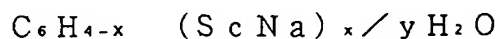
表 2 は、反応時間を変えた幾つかのスルホン化試験におけるそれぞれの値を掲

げたものである。

表 2

反応時間 (sec)	X _c (%)	X _s (%)	スルホン化度 X (%)	Y	X _H 期待値 (%)	X _H 測定値 (%)
20	71.80	6.13	19.21	0.3010	5.02	4.93
30	68.11	8.01	26.45	0.2084	4.72	4.91
35	67.91	8.27	27.39	0.1746	4.66	4.88

実施例3. N'形におけるスルホン化コポリ (m-フェニレン) の伝導度
反応時間30秒でスルホン化した2b) によるコポリ (m-フェニレン) 試料
(スルホン化度26.45%) を過剰の0.1N苛性ソーダ中で約7日間攪拌し
た。これを濾過後中性点になるまで蒸留水で洗浄し、次いでメタノールおよびジ
エチルエーテルで洗浄し、最後に真空中で乾燥した。得られた物質は淡黄色から
灰色の粉末になった。この物質の化学式は次の通りである。



XおよびYの値が2b) と同様に元素分析結果から計算された。結果は次の通
りである。

$$Y = (4/X_c) - 12.7324 \times (X_s/X_c) - 4.223$$

$$X = (0.7062/X_c) - 0.1766Y - 0.7758$$

さらに2b) と同様にして水素含有量X_H期待値が計算された。

$$X_H = (4 - X + 2Y) / (75.35 + 101.03X + 17.84Y)$$

測定値: X_c = 66.91%、X_s = 6.27%、X_H = 4.61%

計算の結果、X = 21.03%、Y = 0.5623、X_H期待値 = 4.61%
が算出された。

上記の計算結果に見られるように、この工程が極めて粗雑な工程である観点か
ら見ると、スルホン化は苛性ソーダでの処理前後において高い一致を見ることが
できる。

実施例4. スルホン化コポリ (m-フェニレン) からの電解質膜の製造

2で得られたスルホン化度が26.5% (反応時間20分) のスルホン化コポリ (m-フェニレン) 400mgを4.5ミリリットルのN,N-ジメチルホルムアミド中で攪拌して粥状にした。次いでこの粥状混合物を150℃のソルトバス中で清澄な黄色溶液になるまで加熱攪拌し、得られた混合物溶液をペトリ皿に流し込んだ。次に高精度基板上で、初め80℃で2時間加熱し、次に室温で12時間保持して溶媒の除去を行った。これにより基板上に形成された被膜を、蒸留水中にペトリ皿を浸漬することによって該基板から剥離して約72μmの厚さの膨潤膜を得た。

実施例5. 実施例4で製造された電解質膜の電気伝導度の測定

実施例4で得られた電解質膜を1N硫酸中で24時間保持して平衡させた。測定装置として、膜によって半分づつに隔離することのできるプラチナ電極を具えた槽に1N硫酸を入れた。これに1kHzの波長で交番電流を流し、最初は膜なしで、次に膜を入れて、その各々について多数の電気抵抗値の測定を行い、それぞれの平均値を求めた。次に、膜有りの場合の平均抵抗値R (有) から膜なしの場合の平均抵抗値R (無) を差し引いて膜の抵抗値Rを求めた。

一般に膜の抵抗値Rは以下によって求められる。

$$\text{膜抵抗 } R = \rho \cdot d / A$$

ρ : 比抵抗

d : 膜厚

A : 測定槽の断面積

すなわち、 $\rho = \text{膜抵抗値 } R \cdot A / d$

測定値：膜抵抗値 = 0.09Ω、d = 72μm、A = 0.95cm²

計算結果： $\rho = 12.5\Omega\text{cm}$

参考のためナフィオンについての比抵抗値は測定の結果、8.5Ωcmであった。

実施例6. 実施例4において電解質膜膨潤性試験

実施例4において得られた膜を300hPaの真空乾燥器内で、110℃、3

0 分間の乾燥を行った。その時の膜の重量は 33.3 mg であった。次にこの膜を水中に室温で 30 分間浸漬して膨潤させた。次に膨潤膜を水中から引上げ、フ

ィルターペーパーを使用して付着水分を除去した後、素早く重量を測定した。さらに、80℃で20分および90℃で30分と浸漬温度時間を変えた以外は同様にして膨潤膜を得、同様の手順で重量の測定を行った。またこれらの膨潤膜についても300 hPaの真空乾燥器内で、110℃、30分間の乾燥を行い、その時の膜の重量を測定したところ、先と同様に33.3 mg であった。この膨潤膜の重量から乾燥膜の重量を差し引いたものが膜の水分取込み量となる。その計算結果をした表に示した。なお表3にはこの水分取込み量の乾燥膜に対する百分比について併せて示した。

表 3

膨潤温度 (℃)	膨潤膜重量 (mg)	水分取込み量 (mg)	取込み量百分率 (%)
室温	43.0	9.7	29.1
80	44.7	11.4	34.2
90	46	12.7	38.1

なおこの膜は沸騰水中においても機械的性質は目立った低下は見られなかった。

文献

(1) S. クラエソン (Claesson) ; R. ジェム (Gehm) ; W. カーン (Kern) 、マクロモル (Makromol) 化学誌、1951年、7巻、46頁。

(2) H. O. ワース (Wirth) ; R. ミューラー (Müller) ; W.

カーン (Kern) 、高分子化学 (Makromol. Chem.) 1963年、7巻、90頁。

(3) H. T. ランド (Land) ; W. ハッケ (Hatke) ; H. A. シュミット ; W. ハイツ (HitZ) 、高分子化学 (Makromol. Chem.) 、1990年、191巻、2005頁。

(4) A. ノール (Noll) ; N. ジーグフリード (Siegfried) ;

W. ハイツ (HitZ) 、高分子化学 (Makromol. Chem.) 、速報、1990年、11巻、485頁。

(5) W. ハイツ (HitZ) ; R. ウールリッヒ (Ullrich) 、高分子化学 (Makromol. Chem.) 、1966年、98巻、29頁。

(6) I. U. ラウ (LAU) ; M. レーアン (Rehan) 、ポリマー協会誌 (Polymer Comm.) 、1993年、34巻、2889頁。

(7) I. U. ラウ (LAU) ; M. レーアン (Rehan) 、高分子化学 (Makromol. Chem.) 、1993年、194巻、2225頁。

(8) M. レーアン (Rehan) ; A. シュリューター (Schlüter) ;

G. ベグナー (Wegner) 、高分子化学 (Makromol. Chem.) 、1990年、191巻、1991頁。

(9) M. レーアン (Rehan) ; A. シュリューター (Schlüter) ;

G. ベグナー (Wegner) 、ポリマー協会誌 (Polymer Comm.) 、1989年、30巻、1060頁。

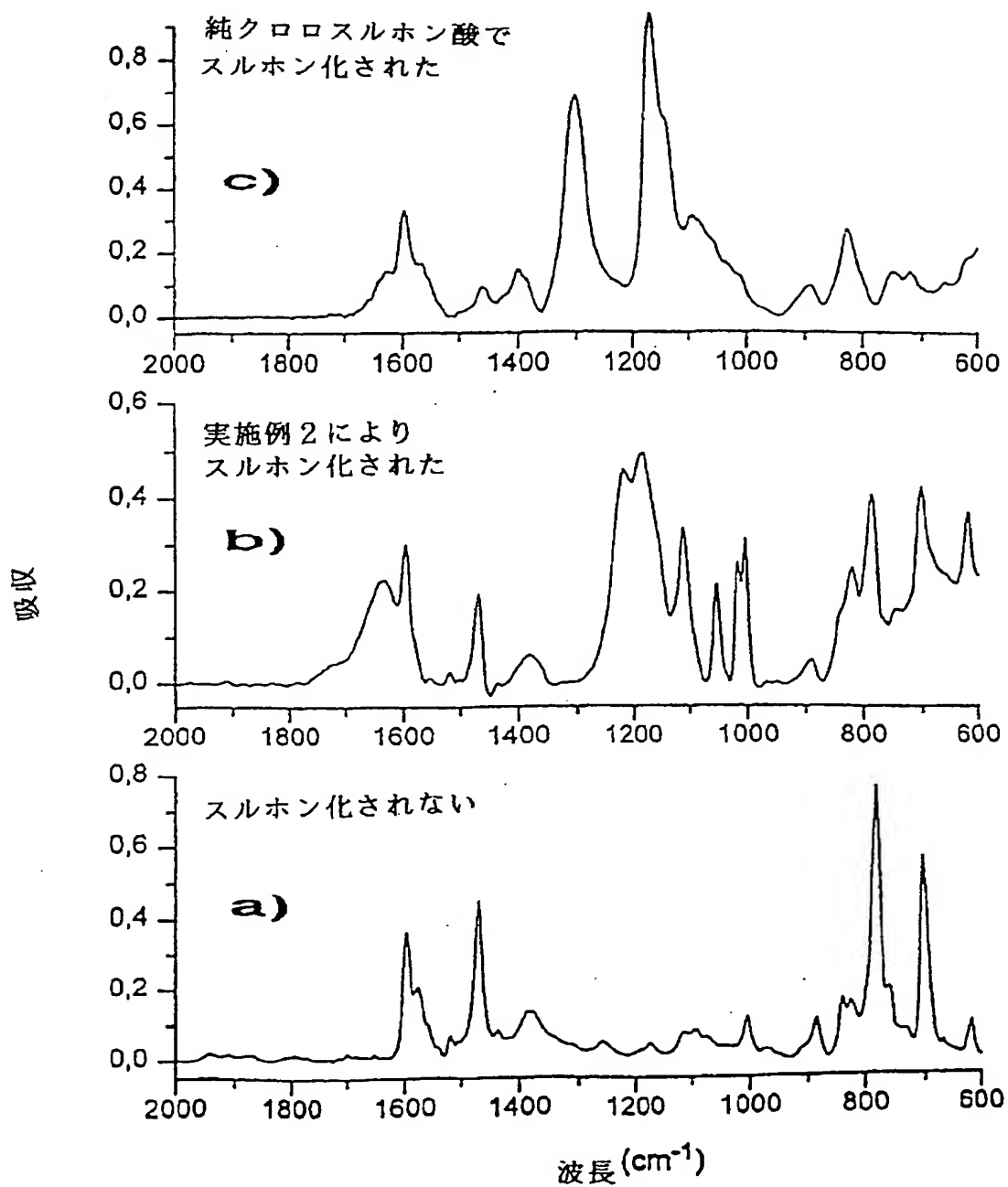
(10) M. レーアン (Rehan) ; A. シュリューター (Schlüter) ;

G. ベグナー (Wegner) 、ポリマー協会誌 (Polymer Comm.) 1989年、30巻、1054頁。

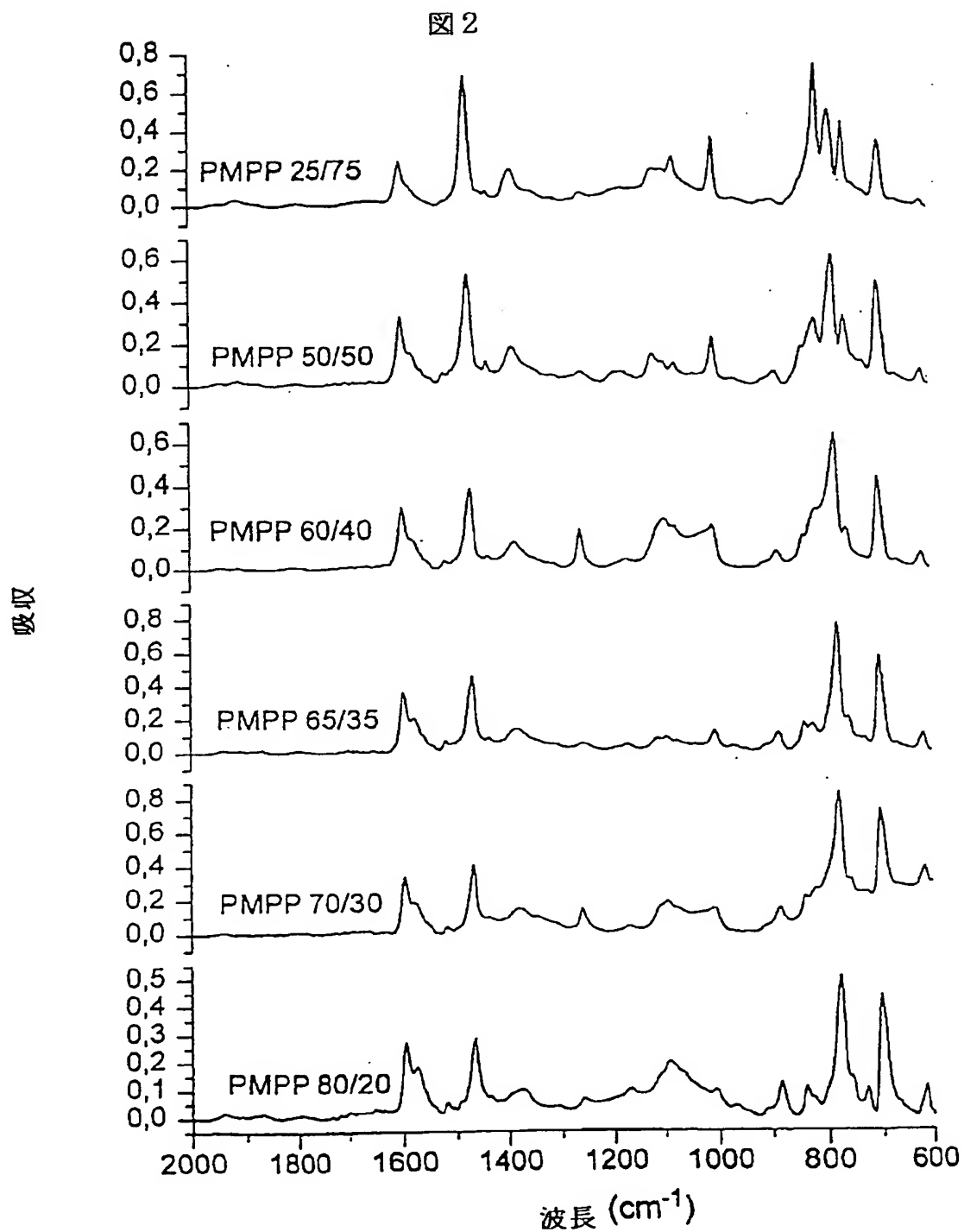
(11) T. 山本 ; Y. 林 ; A. 山本、日本化学会誌、1978年 51 (7) 2091頁。

【図1】

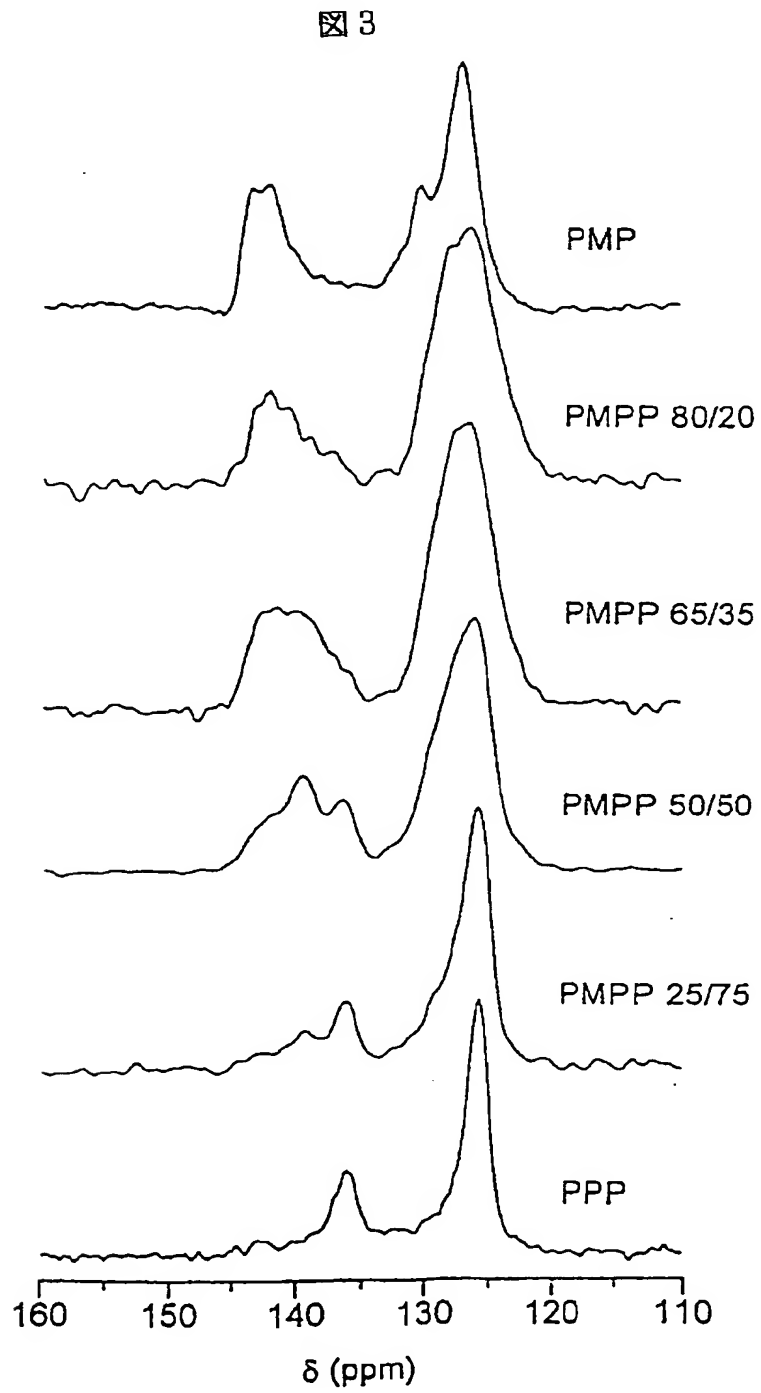
図1



【図2】



【図3】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE 96/01599

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int. Cl. ⁶ H01M 8/10, C25B 13/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Int. Cl. ⁶ H01M, C25B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 9424717 A1 (MAXDEM INCORPORATED), 27 October 1994 (27.10.94), page 6, line 1 - page 8, line 31	1-14
A	EP 0575807 A1 (HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT), 29 December 1993 (19.12.93), page 1, line 42 - page 3, line 55	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
9 April 1997 (09.04.97)		15 May 1997 (15.05.97)
Name and mailing address of the ISA/ EUROPEAN PATENT OFFICE		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

SA 50031

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

04/03/97

International application No.

PCT/DE 96/01599

Patent document cited in search report			Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO	9424717	A1	27/10/94	US	5403675 A	04/04/95
EP	0575807	A1	29/12/93	CA	2098159 A	12/12/93
				JP	6049202 A	22/02/94
				US	5362836 A	08/11/94

フロントページの続き

- (72)発明者 ゼルファス、トールステン
 ドイツ連邦共和国、デー79117、フライブ
 ルグ、シュワルツヴァルドストラーセ、95
- (72)発明者 フレイ、ホルガー
 ドイツ連邦共和国、デー79100、フライブ
 ルグ、レーリングストラーセ、1
- (72)発明者 レッドジェフ、ヘイ、コンスタンチン
 ドイツ連邦共和国、デー79379、ミュルヘ
 イム、リナークロマーーストラーセ、23
- (72)発明者 ノルテ、ローランド
 ドイツ連邦共和国、デー79211、デنزリ
 ンゲン、シュワベンストラーセ、28